Rec'd PCT/PTO 01 OCT 2004

10/50 66PCT/JP 03/04623 本 日 国

OFFICE

11.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて いる事項と同一であることを証明する。

JAPAN PATENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年11月 5日

REC'D 0 6 JUN 2003

出願番 Application Number:

特願2002-321079

PCT WIPO

[ST.10/C]:

[JP2002-321079]

人 出 願 Applicant(s):

日本碍子株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月20日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office



特2002-321079

【書類名】

特許願

【整理番号】

WP04233

【提出日】

平成14年11月 5日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

B01J 35/04

B01D 46/00 302

【発明の名称】

ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

【請求項の数】

36

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】

野口 康

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式

会社内

【氏名】

中村 知雄

【特許出願人】

【識別番号】

000004064

【氏名又は名称】

日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】

100088616

【弁理士】

【氏名又は名称】

渡邉 一平

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

特願2002-126576

【出願日】

平成14年 4月26日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

009689

【納付金額】

21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9001231

【プルーフの要否】

要



【発明の名称】 ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体の外周面に、焼成されて外壁となる外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、作製された前記外壁用材料配設セル構造体を焼成して前記セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、

前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における 寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割 合との差の絶対値が0.5%以下となるような組み合わせのものを用いて、前記 外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項2】 前記セル構造体及び/又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項1に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項3】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が0.7×10⁻⁶/℃以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項1又は2に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項4】 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項1~3のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項5】 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する請求項1~4のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項6】 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する請求項1~4のいずれかに記載のハニカ

ム構造体の製造方法。

【請求項7】 焼成されて主成分がコーディエライトの前記外壁となる、前記外壁用材料を配設する請求項1~6のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法

【請求項8】 前記外壁用材料として、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合したものを、前記セル構造体の外周面に配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成することにより、前記外壁の主成分をコーディエライトとした前記ハニカム構造体を得る請求項7に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項9】 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して1~15質量%の石英粉末を含有させる請求項6~8のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項10】 前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の 焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と 、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の 寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となるような組み合わせのも のを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成する請求項1~9の いずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項11】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、0. 4×10⁻⁶/℃以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する請求項1~10のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項12】 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を150mm以上とする請求項1~11のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項13】 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成する請求項1~12のいず

れかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項14】 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成する請求項1~12のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項15】 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなり、その複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する請求項1~12のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項16】 前記ハニカム構造体の前記外壁の表面を表面加工する請求項1~15のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項17】 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差を1mm以下とする請求項1~16のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

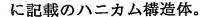
【請求項18】 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料としてカオリンを使用し、前記外壁用材料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、1/10以上1/2以下とする請求項1~17のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項19】 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、その外周面に配設された焼成されて外壁となる外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる、セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体において、

前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.5%以下であることを特徴とするハニカム構造体。

【請求項20】 前記セル構造体及び/又は前記外壁の主成分がセラミックスである請求項19に記載のハニカム構造体。

【請求項21】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の 熱膨張係数との差の絶対値が0.7×10⁻⁶/℃以下である請求項19又は20



【請求項22】 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである請求項19~21のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項23】 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体と、 その外周面に配設された前記外壁用材料とからなる、前記外壁用材料配設セル構 造体を焼成してなる請求項19~22のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項24】 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁用材料とからなる、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる請求項19~22のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項25】 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである請求項19~24のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項26】 前記セル構造体と、その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合した前記外壁用材料と、からなる前記外壁用材料配設セル構造体が焼成されることにより、前記外壁の主成分がコーディエライト化されてなる請求項25に記載のハニカム構造体。

【請求項27】 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して1~15質量%の石英粉末が含有される請求項24~26のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項28】 前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となる前記外壁用材料配設セル構造体を作製してなる請求項19~27のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項29】 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6} / \mathbb{C}$ 以下である請求項 $19 \sim 28$ のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項30】 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したとき

の断面において、前記セル構造体の最大径が150mm以上である請求項19~29のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項31】 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成されてなる請求項19~30のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項32】 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成されてなる請求項19~30のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項33】 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなり、その複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する請求項19~30のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項34】 前記セル構造体の外周面に外壁が配設されたハニカム構造体の 、前記外壁の表面が表面加工されてなる請求項19~33のいずれかに記載のハ ニカム構造体。

【請求項35】 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状のハニカム構造体の最大直径と最小直径との差が1mm以下である請求項19~34のいずれかに記載のハニカム構造体。

【請求項36】 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料中に、カオリンが含有され、前記外壁用材料に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体の原料に含有されるカオリンの平均粒子径の、1/10以上1/2以下である請求項19~35のいずれかに記載のハニカム構造体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハニカム構造体の製造方法及びハニカム構造体に関する。更に詳しくは、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び高強度で大型のハニカム構造体に関する

[0002]

【従来の技術】 自動車の排ガスや廃棄物の焼却時に発生する焼却排ガス等に含有される、塵やその他の粒子状物質を捕集し、更には上記排ガス中のNOx、CO及びHC等を、担持した触媒により吸着・吸収するため、又は各種鉱工業における製造工程から排出される高温排ガスを浄化するために、セラミックスからなるハニカム構造体が使用されている。ハニカム構造体は、例えば隔壁により仕切られた軸方向に貫通する多数の流通セルを有するとともに、この流通セルの隔壁が濾過能を有し、所定の流通セルについては一方の端部を目封じし、残余の流通セルについては他方の端部を目封じしてなり、含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するように形成された構造体である。また、流通セルの隔壁表面及び/又は隔壁内部に触媒を担持させることにより、排ガス中のNOx、CO及びHC等を浄化することができる。

【0003】 近年は、特にディーゼルエンジン車の排ガスを浄化するために、ハニカム構造体が好適に使用されている。ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のためには、NOx、CO及びHC等を吸着・浄化すると同時に、排出される微粒子(パティキュレート)を捕集する必要があるため、触媒を担持した微粒子除去フィルター(DPF:ディーゼル パティキュレート フィルター)としてハニカム構造体が使用される。また、端面を封止していないハニカム構造体も、触媒担体として、ディーゼルエンジン車に使用されている。ディーゼルエンジンはトラックやバス等の大型車両に搭載されるため、排気量が大きいため、ハニカム構造体も大型化する必要があった。

【0004】 しかし、ハニカム構造体を大型化すると、機械的強度が低下するため、使用時に、容易に変形、破損等が発生するようになるため、補強手段が必要であった。補強手段としては、ハニカム構造体の外周面に外壁を配設する方法があるが、大型化に十分耐え得る方法がなかった。例えば、ハニカム構造体に外周壁を設けて焼成する方法が開示されているが、外周壁の焼成前後の寸法収縮の割合(焼成収縮率)と、その内側のセル構造体(セラミックハニカム体)の体積収縮の割合(焼成収縮率)との差について考慮されていないため、大型化すると、焼成時に上記焼成前後の寸法収縮の割合の差により歪みが大きくなり易くなり、破損するという問題があった(例えば、特許文献1参照)。

【0005】 また、ハニカム構造体に外周壁を設けて機械的強度を高くしようとする方法が開示されている(例えば、特許文献2参照)。しかし、この方法では、外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体(コーディエライトハニカム)より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。更に、コージェライト(コーディエライト)粒子及び/又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカコロイダルアルミナにて外周をコートされたセラミックハニカム構造体が開示されている(例えば、特許文献3参照)。しかし、このセラミックハニカム構造体は外壁の強度が弱く、ハンドリング、触媒担持工程で外壁にクラックが生じ破損することがある。また、強度を高くするため、コロイダルシリカ等の結合材を増量すると、外周コートの熱膨張係数が内側のセル構造体(コーディエライトハニカム)より高くなり、熱サイクルで、外周コート部が脱落する危険性がある。

[0006]

【特許文献1】

実公平7-183号公報

【特許文献2】

特許第2604876号公報

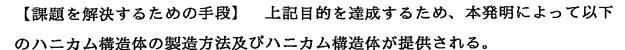
【特許文献3】

特許第2613729号公報

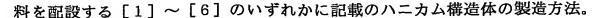
[0007]

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、外周面に外壁用材料を配設して焼成することにより外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法と、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することを目的とする。

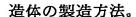
[0008]



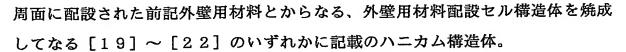
- [1] 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体の外周面に、焼成されて外壁となる外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、作製された前記外壁用材料配設セル構造体を焼成して前記セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体を得るハニカム構造体の製造方法において、前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が0.5%以下となるような組み合わせのものを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。
- [2] 前記セル構造体及び/又は前記外壁の主成分がセラミックスである[1] に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [3] 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が 0. 7×10⁻⁶/℃以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する [1] 又は [2] に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [4] 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトとなる、前記外壁 用材料配設セル構造体を作製する[1]~[3]のいずれかに記載のハニカム構 造体の製造方法。
- [5] 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する [1] ~ [4] のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [6] 前記セル構造体を予め焼成しておき、焼成した前記セル構造体の外周面に前記外壁用材料を配設して外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成する [1] ~ [4] のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [7] 焼成されて主成分がコーディエライトの前記外壁となる、前記外壁用材



- [8] 前記外壁用材料として、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を、焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合したものを、前記セル構造体の外周面に配設して前記外壁用材料配設セル構造体を作製し、前記外壁用材料配設セル構造体を焼成することにより、前記外壁の主成分をコーディエライトとした前記ハニカム構造体を得る[7]に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [9] 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して1~15質量%の石英粉末を含有させる[6]~[8]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [10] 前記セル構造体及び前記外壁用材料として、前記セル構造体の焼成後における寸法収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となるような組み合わせのものを用いて、前記外壁用材料配設セル構造体を作製して焼成する[1]~[9]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [11] 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、0. $4 \times 10^{-6}/\mathbb{C}$ 以下となる、前記外壁用材料配設セル構造体を作製する[1] \sim [10] のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [12] 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、最大径を150mm以上とする[1]~[11]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [13] 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置する セルの外側に配設された外周壁の表面から形成する[1]~[12]のいずれか に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [14] 前記セル構造体の外周面を、前記複数のセルの中で最外周に位置する セルの隔壁の表面から形成する[1]~[12]のいずれかに記載のハニカム構



- [15] 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する[1]~[12]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- ·[16] 前記ハニカム構造体の前記外壁の表面を表面加工する[1]~[15] のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [17] 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差を1mm以下とする[1]~[16]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [18] 前記セル構造体の原料及び前記外壁用材料としてカオリンを使用し、前記外壁用材料に使用するカオリンの平均粒子径を、前記セル構造体の原料に使用するカオリンの平均粒子径の、1/10以上1/2以下とする[1]~[17]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。
- [19] 隔壁により区画形成された、流体の流路となる複数のセルを有するセル構造体と、その外周面に配設された焼成されて外壁となる外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる、セル構造体の外周面に前記外壁が配設されたハニカム構造体において、前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.5%以下であることを特徴とするハニカム構造体。
- [20] 前記セル構造体及び/又は前記外壁の主成分がセラミックスである[19]に記載のハニカム構造体。
- [21] 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が $0.7 \times 10^{-6}/\mathbb{C}$ 以下である[19]又は[20]に記載のハニカム構造体。
- [22] 焼成後の前記セル構造体の主成分がコーディエライトである[19] ~ [21] のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [23] 前記セル構造体が未焼成であり、未焼成の前記セル構造体と、その外



- [24] 予め焼成しておいた前記セル構造体と、その外周面に配設された前記外壁用材料とからなる、外壁用材料配設セル構造体を焼成してなる[19]~[22]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [25] 焼成後の前記外壁の主成分が、コーディエライトである [19] ~ [24] のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [26] 前記セル構造体と、その外周面に配設された、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからなる群から選択された少なくとも一種を焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合した前記外壁用材料と、からなる前記外壁用材料配設セル構造体が焼成されることにより、前記外壁の主成分がコーディエライト化されてなる[25]に記載のハニカム構造体。
- [27] 前記外壁用材料中に、前記外壁用材料全体に対して1~15質量%の石英粉末が含有される[24]~[26]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [28] 前記セル構造体の焼成後における寸法の収縮量の、前記セル構造体の焼成前の寸法に対する割合と、前記外壁用材料の焼成後における寸法の収縮量の、前記外壁用材料の焼成前の寸法に対する割合との差の絶対値が、0.3%以下となる前記外壁用材料配設セル構造体を作製してなる[19]~[27]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [29] 焼成後の前記セル構造体の熱膨張係数と、焼成後の前記外壁の熱膨張係数との差の絶対値が、 $0.4 \times 10^{-6}/\mathbb{C}$ 以下である [19] \sim [28] のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [30] 焼成後の前記セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面において、前記セル構造体の最大径が150mm以上である[19]~[29]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [31] 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁の表面から形成されてなる[19]~[30]のいずれかに記載のハニカム構造体。

- [32] 前記セル構造体の外周面が、前記複数のセルの中で最外周に位置するセルの隔壁の表面から形成されてなる[19]~[30]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [33] 前記セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の、前記外周壁の少なくとも一部を研削して形成する[19]~[30]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [34] 前記セル構造体の外周面に外壁が配設されたハニカム構造体の、前記外壁の表面が表面加工されてなる[19]~[33]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [35] 前記ハニカム構造体が円筒状であり、円筒状の前記ハニカム構造体の最大直径と最小直径との差が1mm以下である[19]~[34]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [36] 前記セル構造体及び前記外壁中に、カオリンが含有され、前記外壁に含有されるカオリンの平均粒子径が、前記セル構造体に含有されるカオリンの平均粒子径の、1/10以上1/2以下である[19]~[35]のいずれかに記載のハニカム構造体。
- 【0009】 このように、セル構造体の外周面に外壁用材料を配設した外壁用材料が配設されたセル構造体を焼成してハニカム構造体を製造し、セル構造体と外壁用材料のそれぞれの焼成前後の寸法収縮の割合の差の絶対値を0.5%以下としたため、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法と、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供することができる。

[0010]

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

【0011】 本発明のセル構造体の製造方法の一の実施の形態は、まず一般的

な押出成形法により、円筒状のセル構造体1を作製し、乾燥させる。図1は、本発明のハニカム構造体の製造方法において中間段階で作製されるセル構造体1を、中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。セル構造体1は、隔壁4により仕切られた(区画形成された)中心軸方向に貫通する多数のセル2からなり、最外周に位置するセルの外側に外周壁5が形成されている。そして、外周壁5の表面がセル構造体1の外周面3となっている。

【0012】 次に、得られたセル構造体1の外周面3に、焼成されて外壁となる外壁用材料(外壁形成用スラリー)を塗布することにより、図2に示すように外壁用材料11を配設して、外壁用材料配設セル構造体10を作製し、更に、得られた外壁用材料配設セル構造体10を焼成することにより、セル構造体1の外周面に外壁21が配設されたハニカム構造体20を作製する。

【0013】 焼成条件は、1410~1430℃で3~7時間保持する。

【0014】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1及び外壁用材料11として、セル構造体1の焼成後における寸法の収縮量の、セル構造体1の焼成前の寸法に対する割合(以下、セル構造体1の焼成収縮率という)と、外壁用材料11の焼成後における寸法の収縮量の、外壁用材料11の焼成前の寸法に対する割合(以下、外壁用材料11の焼成収縮率という)との差の絶対値が0.5%以下となるような組み合わせのものを用いており、好ましくは0.3%以下である。0.5%より大きいと、セル構造体1の焼成収縮率と外壁用材料11の焼成収縮率との差の絶対値が大きいため、焼成時(後)に外壁21にクラックが入るため好ましくない。ここで、セル構造体1の焼成収縮率は、セル構造体1の焼成前の寸法から、セル構造体1の焼成収縮率は、セル構造体1の焼成前の寸法から、セル構造体1の焼成後の寸法を差し引き、差し引いて得られた値をセル構造体1の焼成前の寸法で除することにより得られた値であり、式で示すと下記式(1)のようになる。

[0015]

【数1】

(セル構造体1の焼成収縮率) (%) = 100×((セル構造体1の焼成前の 寸法) - (セル構造体1の焼成後の寸法))/(セル構造体1の焼成前の寸法)

. (1)

【0016】 セル構造体1の焼成前後の寸法は、例えば、円筒の場合は円の直径を測定することにより得られる。また、外壁用材料11の焼成収縮率は、外壁用材料11をセル構造体1の外周面に配設せずに、外壁用材料11だけを焼成することにより測定される。例えば、外壁用材料で、50mm×50mmを度の板を形成し、その焼成前後の寸法を測定する。外壁用材料11の焼成収縮率の解析は上記式(1)の「セル構造体1」を「外壁用材料11」に置き換えた式により行う。

【0017】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体20は、その焼成後のセル構造体1の熱膨張係数と外壁21の熱膨張係数との差の絶対値が0. $7\times10^{-6}/\mathbb{C}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは0. $4\times10^{-6}/\mathbb{C}$ 以下である。0. $7\times10^{-6}/\mathbb{C}$ より大きいと、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が低下し、熱サイクルでクラックが生じることがある。

【0018】 熱膨張係数の測定は、40°Cから800°Cの寸法変化 Δ Lを測定した。熱膨張係数は、寸法変化 Δ Lを、40°Cにおける試料寸法L及び温度(80°Cの-40°C)で除して得られる値であり、式で示すと下記式(2)のようになる。

[0019]

【数2】

熱膨張係数 (/℃) = Δ L/ (L×760) ·····(2)

【0020】 焼成後のセル構造体1及び外壁21は、主成分がセラミックスであることが好ましく、更に好ましくはコーディエライトである。特に、外壁21については、タルク、焼きタルク、カオリン、焼きカオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ムライト及びシリカからからなる群から選択された少なくとも一種を焼成後主成分としてコーディエライトを含むようになるように調合し、それを外壁用材料11に含有させ、その外壁用材料11をセル構造体1の外周面3に塗布(配設)することにより、外壁用材料配設セル構造体10を作製し、外壁用材料配設セル構造体10を焼製し、外壁用材料配設セル構造体10を焼成することにより、焼成後の外壁21の主成分をコーディエライトとすることが好ましい。また、セル構造体を予め焼成しておき、その焼成したセル構造体の外周面に外壁用材料を配設する場合、外壁用材料に、

石英粉末を外壁用材料全体に対して1~15質量%用いる(含有させる)ことが 、セル構造体と外壁用材料との焼成収縮率の差の絶対値を0.5%以下にできる ため好ましい。

【0021】 セル構造体1、外壁用材料配設セル構造体10及びハニカム構造体20は、いずれもセル2の中心軸と同方向の中心軸を有する筒状であることが好ましく、それぞれの中心軸に垂直な平面で切断したときの断面形状は、特に限定されるものではなく、円形、楕円(長円)形や、正方形、長方形等の多角形、その他不定形である。

【0022】 外壁21の厚さは、0.5~2.0mmが好ましい。0.5mm より小さいと、外壁21が薄くなるため、ハニカム構造体の強度の維持が難しく なることがある。2.0mmより大きいと外壁21内での温度勾配が付き易くな るため、耐熱衝撃性が低下することがある。

【0023】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法により作製されたハニカム構造体20は、焼成後のセル構造体1が、中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径が150mm以上である場合に好適に使用される。セル構造体1の外周面3に本実施の形態で使用される外壁用材料11を配設し、焼成したため、高強度であり、焼成時に外壁にクラックが入り難いため、大型のハニカム構造体に好適に使用されるのである。セル構造体の中心軸に垂直な平面で切断したときの断面における最大径とは、セル構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で(中心軸に沿って形成される任意の断面の中で)、その径が最大になるような断面のその径(最大径)をいう。断面形状が円の場合は円の直径、断面形状が楕円、長円の場合は長軸の長さ、多角形の場合は最も長い対角線の長さ、その他不定形状の場合は、断面形状の外周上の2点をとったときに、その2点間の距離が最も長くなる部分(2点間)の長さ(その2点間の距離)である。本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られたハニカム構造体である。

【0024】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1の原料及び外壁用材料11としてカオリンを使用し、外壁用材料11に使用するカオリンの平均粒子径を、セル構造体1の原料に使用するカオリンの平均粒

子径の、1/10以上1/2以下とすることが好ましい。一般に、コーディエラ イトハニカムは、押し出し成形することにより、原料中のカオリン、タルク等の 板状粒子が配向することにより、焼成後のコーディエライト結晶も配向し、低熱 膨張係数を示すことが知られている。しかしながら、外壁用材料(外壁形成用ス ラリー)をコートするような場合は、原料(材料)粒子が配向しないため、焼成 後、カオリン、タルク等の板状粒子を原料とし押し出し成形したハニカム(セル 構造体)のような低熱膨張係数を得ることは困難であった。しかし、微粒のカオ リンを原料に用いると、マイクロクラックが発生し、熱膨張係数を小さくするこ とができる。そこで、セル構造体1の原料及び外壁用材料11としてカオリンを 使用し、外壁用材料11に使用するカオリンの平均粒子径は、セル構造体1の原 料に使用するカオリンの平均粒子径の1/10以上1/2以下にすることにより 、外壁21の熱膨張係数を低下させ、セル構造体1と外壁21との熱膨張係数の 差の絶対値を小さくでき、耐熱衝撃性を向上できる。カオリンの平均粒子径が1 <u>/10以下の場合は、焼成収縮率の上昇を招き、焼成で外壁21にクラックが発</u> 生する。ここで、カオリンの平均粒子径は、レーザー回折法で測定する堀揚製作 所製LA-910を用いて測定した。また、得られたハニカム構造体20の、外 壁 2 1 に含まれるカオリンの平均粒子径は、焼成後のセル構造体 1 に含まれるカ オリンの平均粒子径の、1/10以上1/2以下であることが、耐熱衝撃性を向 上させるために好ましい。

【0025】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、セル構造体1として、未焼成のものを用いて、その外周面3に外壁用材料11を配設してもよいし、予め焼成したものを用いて、その外周面3に外壁用材料11を配設してもよい。

【0026】 未焼成のセル構造体1を使用した場合には、未焼成のセル構造体1の外周面3に外壁用材料11を配設して外壁用材料配設セル構造体10を作製し、外壁用材料配設セル構造体10を焼成してハニカム構造体20を作製する。この場合、セル構造体1を予め焼成するための工程を省略できるため、生産効率を向上させることができる。

【0027】 また、セル構造体1を予め焼成しておいた場合は、焼成したセル

構造体1の外周面3に外壁用材料11を配設して外壁用材料配設セル構造体10を作製し、外壁用材料配設セル構造体10を焼成してハニカム構造体20を作製する。このとき、外壁用材料11中に、外壁用材料11全体に対して1~15質量%の石英粉末を含有させることが好ましい。予め焼成したセル構造体1に外壁用材料を配設して焼成する場合、セル構造体1は、一度焼成してあるため、二度目の焼成ではほとんど寸法収縮しないが、外壁用材料中に、石英粉末を1~15質量%配合すると、外壁用材料の焼成収縮率を抑えることができるため、セル構造体1と外壁用材料との焼成収縮率の差の絶対値を小さくでき、焼成時に外壁にクラックが発生し難いハニカム構造体を得ることができる。石英を15%より多く用いると外壁用材料の熱膨張係数が上昇し、耐熱衝撃性に劣り、熱サイクルでクラックが生じ易くなる。

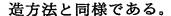
【0028】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、外壁用材料配設セル構造体10を焼成して、セル構造体1に外壁21が配設されたハニカム構造体を作製し、その外壁21を表面加工することにより、所定形状のハニカム構造体20にすることが好ましい。表面加工することにより、より寸法精度の高いハニカム構造体に仕上げることができる。

【0029】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法において、ハニカム構造体が円筒状であり、その最大直径と最小直径の差を1mm以下とすることが好ましい。1mmより大きいとキャニングする時の面圧が不均一になりキャニングで破損することがある。ここで、円筒状のハニカム構造体の最大直径とは、ハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で(円筒の中心軸に沿って形成される任意の断面の中で)、その直径が最大になるような断面のその直径(最大直径)をいう。また、円筒状のハニカム構造体の最小直径とは、ハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断したときの断面の中で(円筒の中心軸に沿って形成される任意の断面の中で)、その直径が最小になるような断面のその直径(最小直径)をいう。

【0030】 本実施の形態のハニカム構造体の製造方法においては、図1に示すように、セル構造体1の外周面3を、複数のセル2の中で最外周に位置するセルの外側に配設された外周壁5の表面から形成している。このように、外周壁5

を形成することにより、外周壁 5 を精度良く所定形状に形成することができるため、外壁 2 1 を配設したときのハニカム構造体の形状を高精度で形成することができる。

本発明の他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法は、中間段 [0031] 階で作製されるセル構造体31が、図3に示すように、その外周面33が、複数 のセル32の中で最外周に位置するセル35の隔壁34の表面から形成されてい る。そして、セル構造体31の外周面33に外壁用材料を配設して外壁用材料配 設セル構造体(図示せず)を作製し、外壁用材料配設セル構造体を焼成して、ハ ニカム構造体(図示せず)とする。このように凹凸を有する隔壁34の表面が、 セル構造体31の外周面33となり、外壁との接触(接着)面積が大きくなった ため、外壁と外周面33との接着がより強固になり、耐熱衝撃性により優れ、熱 サイクルでクラックがより生じ難くなる。セル構造体31の外周面33としては 、最外周のセルの一部が破損して、セルの内側の壁面が外部に露出して外周面3 3の一部を形成していてもよい。尚、本発明の他の実施の形態のハニカム構造体 の製造方法は、セル構造体31の形状が、図1に示すセル構造体1の形状と異な る以外は、本発明の一の実施の形態のハニカム構造体の製造方法と同様である。 また、本発明の更に他の実施の形態のハニカム構造体の製造方法 [0032] においては、セル構造体の外周面を、流体の流路となる複数のセルからなりその 複数のセルの中で最外周に位置するセルの外側に外周壁を配設したセル構造体の 、外周壁の少なくとも一部を研削して形成してもよい。そして、そのセル構造体 の外周面(研削の結果、隔壁が外周に露出した部分)に外壁用材料を配設して外 壁用材料配設セル構造体を作製し、その外壁用材料配設セル構造体を焼成して、 ハニカム構造体としてもよい。このように、セル構造体の外周壁を研削したため 、凹凸を有する隔壁が外周に露出し、隔壁の表面がセル構造体の外周面となり、 外壁との接触(接着)面積が大きくなる。そのため、外壁と外周面(研削の結果 、隔壁が外周に露出した部分)との接着面でより強固に接着され、耐熱衝撃性に より優れ、熱サイクルでクラックがより生じ難くなる。尚、本発明の更に他の実 施の形態のハニカム構造体の製造方法は、セル構造体の形状が、図1に示すセル 構造体1の形状と異なる以外は、本発明の一の実施の形態のハニカム構造体の製



【0033】 本発明のハニカム構造体は、上述の本発明のハニカム構造体の製造方法により得られたハニカム構造体である。本発明のハニカム構造体の製造方法により作製したため、外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を得ることができる。

[0034]

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら 実施例に限定されるものではない。

【0035】 表1に示した無機原料を、表2の1の組成で秤量し、無機原料1 00質量部に対して、メチルセルロース:4質量部、ラウリン酸カリウム:0. 1 質量部、水: 3 3 質量部を加え、混合、混練し、成形用坏土とし、これを真空 土練機にて、円柱状の坏土とし、ラム式押し出し成形機でハニカム(外周壁を有 するセル構造体)を成形した。これを誘電乾燥機で乾燥し、熱風乾燥機で完全に 乾燥した。これを所定の長さに両端面を切断した。これを最高温度:1425℃ で4時間保持し焼成し、コーディエライトを主成分とするセル構造体を得た。所 定外径寸法になるように、外周部(外周壁)を研削加工した。このようなセル構 造体を10個作製した。次に、表2のA~Jの組成の原料を秤量し、それぞれの 組成の原料について、無機原料100質量部に対して、メチルセルロース0.5 質量部、分散剤 0.3 質量部、水44 質量部を混合、混練して、各組成の外壁形 成用スラリー(外壁用材料)を得た。上記外周部を研削加工したセル構造体の外 周面に、上記各組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時 間保持し焼成した(実施例1~6、実施例9~10、比較例1,2)。焼成後、 実施例1~6及び9~10のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった が、比較例1、2のハニカム構造体の外壁にはクラックが発生していた。ハニカ ム構造体の外径は241mm、高さは152mm、リブ厚は150mm、セルピ ッチは1.27mmであった。外壁形成用スラリーを乾燥、固化して試験片を作 製し、得られた試験片を用いて焼成収縮率を測定した。また、これを用いて、外 壁の40~800℃の熱膨張係数を測定した。更に、得られたハニカム構造体に ついて、以下に示す方法で、熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示



す。

[0036]

(熱サイクル試験方法)

セル構造体に外壁を配設し、焼成して得られたハニカム構造体を600℃の電気炉に2時間保持する。これを20℃の室内に取り出し、2時間保持する。これを10回繰り返した後、外壁にクラックがあるか目視で確認する。

【0037】 表1に示す無機原料を表2のBの組成で調合し、上記セル構造体と同様の方法で2個のセル構造体を作製し(焼成品B)、表2のE及びBの組成で、上記外壁形成用スラリーを作製する方法で外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体(焼成品B)の外周面に、上記E及びBの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た(実施例7,11)。焼成後、実施例7,11のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

【0038】 表1に示す原料を表2のIの組成で調合し、焼成しない点を除けば上記セル構造体と同様の方法でセル構造体を作製し(生品I)、表2のBの組成で、外壁形成用スラリーを得た。外周部を研削加工したセル構造体(生品I)の外周に、上記Bの組成の外壁形成用スラリーを塗布し、乾燥し、1425℃で4時間保持し焼成してハニカム構造体を得た(実施例8)。焼成後、実施例8のハニカム構造体の外壁にクラックの発生はなかった。また、得られたハニカム構造体について、上記熱サイクル試験を行った。得られた結果を表3に示す。

[0039]

【表1】

	平均粒子径(μ m)
タルク	11
仮焼タルク	12
カオリン1	11
カオリン2	5
カオリン3	2
カオリン4	1.2
カオリン5	0.6
仮焼カオリン	2
アルミナ	5
水酸化アルミニウム	1.5
石英	7
ムライト	9

[0040]



【表2】

		-								
ムライト	0	0	0	10	0	0	0	0	0	0
石英	1	5	15	10	5	2	0	20	5	2
水酸化アルミニウム	6	11	16	10	11	11	8	18	11	11
アルミナ	8	10	16	11	10	9	8	19	10	10
仮焼カオリン	21	17	9	6	17	17	22	-	17	17
カオリン	22(2)	18(2)	7(2)	10(2)	18(3)	18(4)	23(2)	2(2)	18(1)	18(5)
タルク 仮焼タルク	19	19	20	20	19	19	19	20	19	19
タルク	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	⋖	B	ပ	۵	ш	ш	U	I	-	٦

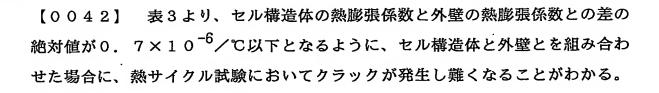
[0041]



【表3】

			華	性 击 10 给 该 (0%)			数時第	魏晾调係数(×10 ⁻⁶ /°C)	() ₍) ₍	戦サイクル
	セル構造体	外壁用材料 組成	か。 セル構造体 (1)	外壁用材料(2)	(2)-(1)	辞成クリック	セル構造体 (3)	条 (4)	(4)-(3)	試験 クラック
軍怖倒1	雄成品1	A	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	9.0	0.3	なし
中午 62	焼成品[В	0.0	0.3	0.3	なし	0.5	1.1	9.0	なし
平塔鱼3	雜成品1	O	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.2	0.7	なし
宇插極4	焼成品1	۵	0.0	0.1	0.1	なし	0.5	1.0	0.5	なし
研報値5	療成品1	ш	0.0	0.4	0.4	なし	0.5	6.0	0.4	なし
宇族例6	無成品	L	0.0	0.5	0.5	なし	0.5	0.7	0.2	なし
中格鱼7	華政品B	ш	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	0.8	0.5	なし
中特@8	年品1	В	0.2	0.3	0.1	なし	7.0	1.1	0.4	なし
中括例9	焼成品1	I	0.0	0.0	0.0	なし	0.5	1.5	0:1	あり
実施例10	1	-	0.0	0.2	0.2	なし	0.5	1.3	0.8	あり
宇施例11	1 ~ `	m	0.0	0.3	0.3	なし	0.3	1:1	0.8	あり
比較逾1		ឲ	0.0	0.8	0.8	ው የ	. 0.5	0.8	0.3	ない
比較例2	焼成品1	7	.00	9.0	9.0	あり	0.5	9.0	0.1	ない
1 00 xd 14	110 - H BE	1. 田田田 1 田田 1 田 1 二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二二								

外壁用材料=外壁形成用スラリー



【発明の効果】 上述したように、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができる。本発明のハニカム構造体によれば、高強度化及び大型化しても、外壁にクラックが発生し難くすることができる。

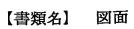
【図面の簡単な説明】

[0043]

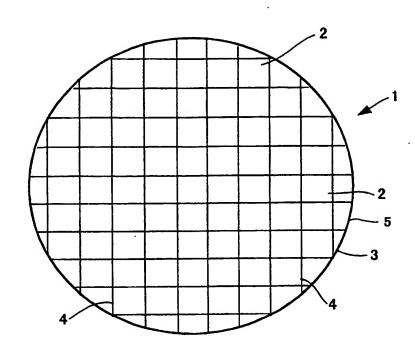
- 【図1】 本発明のハニカム構造体の製造方法の一の実施の形態において、中間 段階で作製されるセル構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。
- 【図2】 本発明のハニカム構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。
- 【図3】 本発明のハニカム構造体の製造方法の他の実施の形態において、中間 段階で作製されるセル構造体を中心軸に垂直な平面で切断した断面図である。

【符号の説明】

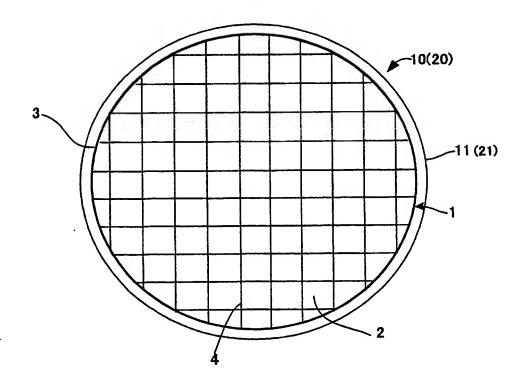
1,31…セル構造体、2,32…セル、3,33…外周面、4,34…隔壁、5…外周壁、10…外壁用材料配設セル構造体、11…外壁用材料、20…ハニカム構造体、21…外壁、35…最外周に位置するセル。



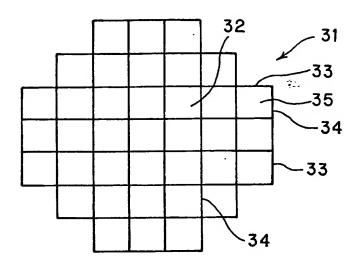
【図1】



【図2】









【要約】

【課題】 外周面に外壁を配設して焼成するハニカム構造体の製造方法において、焼成時に外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を製造することができるハニカム構造体の製造方法及び外壁にクラックが入り難く、高強度で大型のハニカム構造体を提供する。

【解決手段】 流体の流路となる複数のセル2からなるセル構造体1の外周面3に、外壁用材料11を配設して、外壁用材料配設セル構造体10を作製し、外壁用材料配設セル構造体10を作製し、外壁用材料配設セル構造体10を焼成するハニカム構造体20の製造方法において、セル構造体1の焼成前後の体積収縮の割合(焼成収縮率)と、外壁用材料11の焼成収縮率との差の絶対値が0.5%以下となる、外壁用材料配設セル構造体10を作製して焼成する。

【選択図】 図2



認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-321079

受付番号 50201666889

書類名特許願

担当官 第六担当上席 0095

作成日 平成14年11月 8日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088616

【住所又は居所】 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊

星タワービル3階 渡邉一平国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邉 一平



識別番号

[000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名 日本碍子株式会社